

PREPARATION OF RARE EARTH ELEMENT-DOPED GLASS

Patentnumero: JP4021536
Julkaisupäivä: 1992-01-24
Keksijä(t): OSONO KAZUMASA; others: 01
Hakija(t):: HITACHI CABLE LTD
Pyydetty patentti: JP4021536
Hakemusnumero: JP19900124267 19900516
Prioriteettinumero(t):
IPC-luokitus C03B37/018
EC-luokitus
Vastineet:

Tiivistelmä

PURPOSE: To improve the concentration of a dope by feeding a main glass raw material, an atomized rare earth element chloride, a combustion gas and an inert gas into a specific multiple tube structure burner.

CONSTITUTION: A burner 5 is a concentric five-fold tube structure quartz tube. A vibration-atomized rare earth element chloride such as ErCl_3 and a carrier gas, a main glass raw material such as SiCl_4 and a carrier gas, a combustion gas, an inert gas for controlling the reaction and oxygen gas for the combustion are fed into the first, second, third, fourth and fifth layers of the burner 5, respectively. The flame 8 containing the glass raw material and the atomized rare earth element chloride is sprayed from the burner 5 on the tip of a rotated and lifted quartz target bar 7. Glass fine particles doped with the rare earth element produced by a reaction in the flame 8 are deposited on the tip to form a porous preform 9 in the axial direction. The material is heated at a prescribed temperature to form the rare earth element-doped transparent glass.

Tiedot otettu 23.1.2001 esp@cenetin testitietokannasta - 12

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-21536

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月24日

C 03 B 37/018
// G 02 B 6/00

A 8821-4G
3 5 6 A 7036-2K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 希土類元素ドーブガラスの製造方法

⑰ 特 願 平2-124267

⑱ 出 願 平2(1990)5月16日

⑲ 発 明 者 大 藁 和 正 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 伸 孝 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑳ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 絹谷 信雄

明 細 書

1. 発明の名称

希土類元素ドーブガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 軸回転させながら上方に引き上げられる石英製のターゲット棒の先端に火炎と共に主ガラス原料を吹き付けて多孔質母材を生成する際に、上記火炎内に上記主ガラス原料と粉霧状の希土類元素塩化水和物とを送り込み、希土類元素を含むガラスを生成させることを特徴とする希土類元素ドーブガラスの製造方法。
2. 上記火炎を発生させるためのバーナを内部が略同心円状に多層に区画されてなる多重管構造とし、各層ごとに主ガラス原料、粉霧状の希土類元素塩化水和物、燃焼用のH₂ガス並びにO₂ガス、反応制御用の不活性ガス等を供給するようにしたことを特徴とする請求項1記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。
3. 上記希土類元素塩化水和物を粉霧状にする

に際して、希土類元素塩化物含有水溶液を超音波加振手段により加振してこれを粉霧状にするようにしたことを特徴とする請求項1及び2記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は光ファイバ母材の製造方法に係り、特に光ファイバレーザや、温度、放射線等のセンサへの応用が期待される希土類元素ドーブファイバの母材となる希土類元素ドーブガラスの製造方法に関するものである。

[従来の技術]

希土類元素ドーブファイバは、ファイバレーザ、光増幅器、温度・放射線センサ等への応用が検討されている。

ところで、希土類元素ドーブファイバは、コアの部分にEr、Nd、Yb等の希土類元素をドーブしなければならない。しかしながら、ドーブ材となるこれら希土類元素の塩化物(Er

Cl, , NdCl, , YbCl, , 等)は常温では容易に気化しない。第8図に各種希土類塩化物の蒸気圧特性を示す。図からわかるように、希土類塩化物を気化させ、原料ガスとして用いるためには約1000℃の高温を必要とする。そこで、VAD法を応用した希土類元素ドーパガラスの製造方法としては、以下のような方法が採用されている。一つはVAD法で作製した多孔質母材をドーパ原料雰囲気内で透明ガラス化し、母材中にドーパントを添加する方法(拡散法)である。また希土類元素塩化物がアルコールに溶解し易い性質を利用して、VAD法で作成した多孔質母材を希土類元素塩化物化合物を溶かしたアルコール溶液に浸漬し、次にアルコール分だけを室温にて蒸発させ、多孔質母材中に希土類元素塩化物を沈着し、He雰囲気内で焼結させて透明ガラス化を行う方法(含浸法)もある。

[発明が解決しようとする課題]

拡散法は、希土類元素塩化物(ErCl, , NdCl, , YbCl, , 等)を約1000℃以上

の高温で気化させて希土類元素ガス雰囲気とし、多孔質母材をその中で熱処理して透明ガラス化することで希土類元素ドーパ母材を得ている。しかし、希土類元素ガスの発生量をコントロールすることが難しいため、炉内におけるHeガスとの分圧の再現性に問題がある。高濃度ドーパとするためには希土類ガスの分圧を高めることが必要だが、透明なガラス母体を得るためにはHeとの分圧比を一定以上に上げることができない。例えば、NdCl, の場合には、ドーパ量が3000ppm以下となる分圧比以下でないと母材の透明化が不十分となる。

含浸法は、希土類元素塩化物を溶かしたアルコール溶液の濃度を変えることにより母材のドーパ量を容易に制御でき、また、かなりの高濃度ドーパも可能である。ドーパ剤としてNdCl, を用いた場合には、2000ppm程度までドーパ可能である。しかし、多孔質母材を溶液に浸す際、母材が壊れやすいのでかさ密度の高い母材を作成する必要がある。さらに、多孔質母材の半径方向

にはかさ密度差が存在し、かさ密度が低い表面近傍部分にドーパントが集中しやすく、径方向に均一なドーパができないという欠点がある。

本発明の目的は、上記課題を解消し、希土類元素のドーパ量制御並びに高濃度ドーパが容易にでき、且つ再現性の良い希土類元素ドーパガラスの製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するため、本発明はVAD法により多孔質母材を生成する際に、火炎内に上記主ガラス原料と粉霧状の希土類元素塩化水和物とを送り込み、希土類元素を含むガラスを生成させるものである。また、上記火炎を発生させるためのバーナは内部が略同心円状に多層に区画されてなる多重管構造を有し、各層毎に主ガラス原料、粉霧状の希土類元素塩化水和物、燃焼用のH₂ガス、O₂ガス、反応制御用の不活性ガス等を供給する。また、上記希土類元素塩化水和物を粉霧状にするに際しては、希土類元素塩化物含有水溶液を超音波加振手段により加振することによりこれを達成

する。

[作用]

火炎内に主ガラス原料と粉霧状の希土類元素塩化水和物とを送り込むことにより、火炎内において主ガラス原料が希土類元素塩化水和物と良好に混合しつつ火炎加水分解を起こす。これにより、ターゲット棒の先端に希土類元素を均一にドーパした多孔質母材が生成される。多孔質母材にドーパする希土類元素の濃度は、火炎内に送り込む主ガラス原料と希土類元素塩化水和物の割合を調節することにより容易に制御できるので再現性が極めて良く、また高濃度ドーパも容易である。従って、この多孔質母材を焼結させて透明ガラス化することにより、高品質の希土類元素ドーパガラスが得られる。本希土類元素ドーパガラスを加工し、光ファイバとすることで、高性能の光増幅器やファイバ型レーザーを作成することが可能であり、またその特性を左右する希土類元素濃度の最適化が容易に成し得る。

多孔質母材生成用のバーナの構造を上記多重管

構造とし、各層毎に主ガラス原料、粉霧状の希土類元素塩化水和物、燃焼用の H_2 ガス、 O_2 ガス、反応制御用の不活性ガス等を供給することにより、火炎内に主ガラス原料と粉霧状の希土類元素塩化水和物とを同時供給することが容易になる。また、希土類元素塩化水和物を粉霧状にするに際して、超音波加振手段を用いることにより微細な粉霧化が達成でき、粉霧発生量も容易に調節できる。

〔実施例〕

次に、本発明の一実施例について添付図面に従って説明する。

第1図において、7は軸回転しながら引き上げられる石英製のターゲット棒であり、ターゲット棒7の下方にはバーナ5が配設されている。バーナ5は略円筒状に形成され、上部がターゲット棒7に臨ませて開口されている。またバーナ5は、内部が略同心円状に配設された石英管により5層に区画されてなる多重管構造を有している。

第1層（中心層）は、バーナ5の下端に接続された第1石英管4に連通している。第1石英管4

の下端には、超音波加振手段1が接続されている。超音波加振手段1は導入された $ErCl_3$ 、 $NdCl_3$ 等の希土類元素含有水溶液2を超音波振動で加振して粉霧状の希土類元素塩化水和物を生成するよう構成されている。また、第1石英管4には、超音波加振手段1によって生成された粉霧3をバーナ5内に搬送するための Ar ガスを供給するキャリアガス供給パイプ6が接続されている。第2層目には、主ガラス原料ガス（例えば Ar ガス）をキャリアガスと共に供給するための第2石英管10が接続されている。尚、必要に応じて、第2石英管10を通して他の $GeCl_4$ 等のガラス原料ガスを同時に供給することもある。さらに、第3層目には燃焼ガスとして H_2 を供給するための第3石英管11、第4層目には原料ガスと燃焼ガスとの反応を制御するための Ar ガスを供給するための第4石英管12、第5層目には燃焼用の O_2 を供給するための第5石英管13が接続されている。このように構成されるバーナ5は、火炎8内に主ガラス原料と粉霧状の希土類元

素塩化水和物とを同時に送り込めるようになって

いる。
まず、上記バーナ5を用いてVAD法と類似の方法により多孔質母材を生成する。すなわち、軸回転させながら上方に引き上げられる石英製のターゲット棒7の先端に、酸水素火炎9内に主ガラス原料（ガス状のハロゲン化ケイ素）と希土類元素含有原料（粉霧状の希土類元素塩化水和物）とを送り込みつつ、これをキャリアガスと共に吹き付ける。これによりターゲット棒7の先端には、火炎8内において熱加水分解反応、熱酸化反応によって生成された希土類元素 Er （或いは Nd ）を含むガラス微粒子が堆積して軸方向に多孔質母材9が生成される。ターゲット棒7は、多孔質母材9の堆積成長に合わせて徐々に引き上げられる。このように従来の光ファイバ製造技術（VAD法）を生かして簡単に希土類元素ドーパ母材が製造できる。表-1に本実施例の多孔質母材生成工程における諸条件を示す。かくして得られた多孔質母材9の寸法は、直径38mm、長さ150mmで

あった。

バーナ	条 件
中心層	$ErCl_3$ 粉霧 + Ar 80cc/分
第2層	$SiCl_4$ 800mg/分 + Ar 120cc/分
第3層	H_2 2400cc/分
第4層	Ar 720cc/分
第5層	O_2 5200cc/分

表-1

この多孔質母材9を常温で十分に乾燥させた後、炉内最高温度1650℃の加熱炉にて透明ガラス化を行った。そのときの透明ガラス化条件を表-2に示す。最終的に得られたガラスは、直径15mm、長さ60mmの淡い桃色をした透明な硝子であった。

項 目	条 件
温 度	1650℃
移動速度	1.5 mm/分
昇 囲 気	He 5 g/分
	Cl_2 100 cc/分
	O_2 50 cc/分

表-2

透明ガラス化後得られたガラス母材のEr濃度を化学分析法により定量測定したところ250ppmであった。この濃度は、超音波加振手段1によって粉霧3の発生量を調節することにより制御が可能であり、第3図に示すように粉霧発生量の相対値とEr濃度との関係は10000ppm以下の範囲内ではほぼ比例関係にある。従って、従来のVAD法を応用した拡散法と比べて希土類元素ドーパ濃度の再現性が大幅に向上し得る。

かくして得られた濃度250ppmの希土類元素ドーパガラスロッドを直径15mmに延伸した後、延伸の際にロッドに拡散したOH基を除去するため濃度25%のふっ酸溶液でロッド表面を24時間エッチングして直径14mmのガラスロッドとした。その後、第2図に示すようにガラスロッド14の外周にクラッド層となるSiO₂微粒子をバーナ15によって外付し外付スート母材16とした。得られたスート母材16は、直径100mm、長さ200mmであった。ところで、Erドーパガラスの屈折率は石英の屈折率とほと

んど変わらないので、導波路構造を形成するためにはクラッド層の屈折率を石英よりも小さな値にする必要がある。そこで、外付スート母材16をふっ酸雰囲気内で透明ガラス化し、Erを含むコアとFを含むSiO₂クラッドとから成る直径45mm、長さ100mmの透明ガラス母材を得た。この透明ガラス化工程の際の諸条件を表-3に示す。また、第4図に外付、透明ガラス化後の透明ガラス母材の屈折率分布を示す。

工程 条件		ふっ素ドーパ	透明ガラス化
炉内温度		1260℃	1650℃
雰囲気ガス	He	50cc/分	20000cc/分
	SiF ₄	2000cc/分	0
	Cl ₂	0	100cc/分
	移動速度	1mm/分	1.5mm/分

表-3

この透明ガラス母材を上述の、外付、透明ガラ

ス化工程を繰返して全合成化し、外径125μm、UV被覆250μmのファイバとした。このファイバの伝送特性は第5図に示す如くであった。第5図から判るように、波長が0.8μm、0.98μm、1.53μmのときにErによる吸収損失が見られる。また、本ファイバに波長0.98μmの半導体レーザー光を入射させたときに生じる蛍光特性を第6図に示す。波長が1.1μmと1.15μmの付近に蛍光が観測されている。

このファイバの応用としては、波長1.15μmの付近に蛍光を発するところから、1.15μm帯光増幅器への適用が期待される。第7図に本ファイバを用いた光増幅器の一実施例を示す。光増幅器17は、ファイバ18内に信号光を伝搬させ、光ファイバカプラ19を用いて信号光を励起光と合成し、反転分布状態を形成させることにより信号光を増幅させ、出力側より光ファイバカプラ19で励起光を分離させて光増幅を行う。

〔発明の効果〕

以上要するに、本発明によれば以下の如き優れた効果が発揮できる。

- (1) 多孔質母材にドーパする希土類元素の濃度が、火炎内に送り込む主ガラス原料と希土類元素塩化水和物の割合を調節することにより容易に制御できるので再現性が極めて良く、また高濃度ドーパも容易である。
- (2) 本発明の方法により製造した希土類元素ドーパガラスを加工し、光ファイバとすることで、高性能の光増幅器やファイバ型レーザーを作成することが可能であり、またその特性を左右する希土類元素濃度の最適化が容易に成し得る。

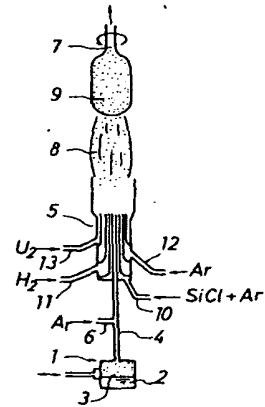
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す図、第2図は本発明によって得られた希土類元素ドーパガラスの全合成化工程を示す図、第3図は粉霧発生量の相対値と希土類元素(Er)濃度との関係を示すグラフ、第4図は本発明によって得られた

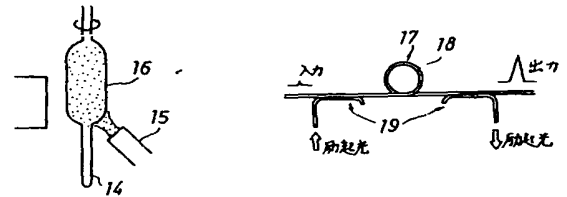
光ファイバの屈折率分布を示す図、第5図は本発明によって得られたErドープ光ファイバの損失波長特性を示す図、第6図は本発明によって得られたErドープ光ファイバの蛍光特性を示す図、第7図は本発明によって得られたErドープ光ファイバを光増幅器に応用した一実施例を示す図、第8図は各種希土類元素塩化物の蒸気圧特性を示すグラフである。

図中、1は超音波加振手段、2は希土類元素塩化物含有水溶液、3は粉霧、5はバーナ、7はターゲット棒、8は火炎、9は多孔質母材である。

特許出願人 日立電線株式会社
代理人 井理士 網谷 信雄

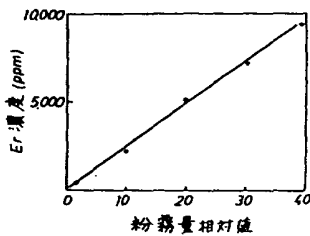


第 1 図

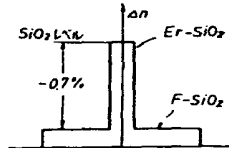


第 2 図

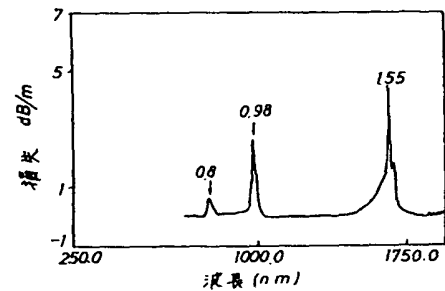
第 7 図



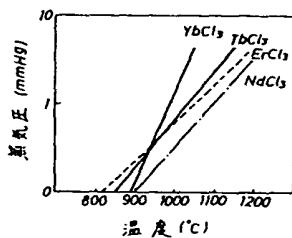
第 3 図



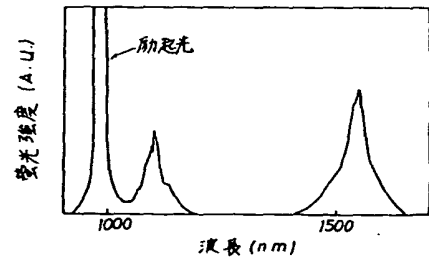
第 4 図



第 5 図



第 8 図



第 6 図

WPI

- TI - Glass mfr. doped with rare earth element - by feeding raw material glass and rare earth chloride vapour into flame and spraying on to apex of rotating silica target rod
- AB - J04021536 Glass is made by feeding a glass starting material and a rare earth chloride hydrate vapour into a flame and spraying them onto the apex of a silica target rod which is withdrawn while it is axially rotating, to produce a glass contg. rare earth elements.
- USE - Used for making glass doped with rare earth elements for use as a matrix of fibres doped with rare earth element. (5pp Dwg.No.1/8)
- PN - JP4021536 A 19920124 DW199210 000pp
- PR - JP19900124267 19900516
- PA - (HITD) HITACHI CABLE LTD
- MC - L01-F03F3
- V07-F01A3B V07-K01C2
- DC - L01 L03 P81 V07
- IC - C03B37/01 ;G02B6/00
- AN - 1992-076651 [10]

PAJ

- TI - PREPARATION OF RARE EARTH ELEMENT-DOPED GLASS
- AB - PURPOSE:To improve the concentration of a dope by feeding a main glass raw material, an atomized rare earth element chloride, a combustion gas and an inert gas into a specific multiple tube structure burner.
- CONSTITUTION:A burner 5 is a concentric five-fold tube structure quartz tube. A vibration-atomized rare earth element chloride such as ErCl_3 and a carrier gas, a main glass raw material such as SiCl_4 and a carrier gas, a combustion gas, an inert gas for controlling the reaction and oxygen gas for the combustion are fed into the first, second, third, fourth and fifth layers of the burner 5, respectively. The flame 8 containing the glass raw material and the atomized rare earth element chloride is sprayed from the burner 5 on the tip of a rotated and lifted quartz target bar 7. Glass fine particles doped with the rare earth element produced by a reaction in the flame 8 are deposited on the tip to form a porous preform 9 in the axial direction. The material is heated at a prescribed temperature to form the rare earth element-doped transparent glass.
- PN - JP4021536 A 19920124
- PD - 1992-01-24
- ABD - 19920427
- ABV - 016176
- AP - JP19900124267 19900516
- GR - C0934
- PA - HITACHI CABLE LTD
- IN - OSONO KAZUMASA; others: 01
- I - C03B37/018
- SI - G02B6/00

